

手 続 補 正 書

(法第 11 条の規定による補正)

特許庁長官 殿

1. 国際出願の表示 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 0 1 1 1 7

2. 出願人

名 称 日東電工株式会社
NITTO DENKO CORPORATION

あて名 〒567-8680 日本国大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
1-1-2, Shimohozumi, Ibaraki-shi,
Osaka 567-8680 Japan

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan

名 称 国立大学法人京都工芸繊維大学
NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYOTO INSTITUTE
OF TECHNOLOGY

あて名 〒606-8585 日本国京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地
1, Hashigami-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi,
Kyoto 606-8585 Japan

国籍 日本国 Japan

住所 日本国 Japan

3. 代理人

氏 名 (9226) 鈴木 崇生



SUZUKI, Takao

あて名 〒532-0011 日本国大阪府大阪市淀川区西中島 7 丁目 1-20

第一スエヒロビル

Daiichi Suehiro Bldg., 1-20, Nishinakajima 7-chome, Yodogawa-ku,
Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan

4. 補正の対象 明細書及び請求の範囲

5. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第26～27行の「加熱溶解させた製膜原液」を「加熱溶解させた170℃以上の製膜原液」に補正する。明細書第3頁第23行の「三次元的に連続しつつ」を「三次元的に網目状に連続しつつ」に補正し、第3頁第24行の「熱誘起相分離法」を「170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法」に補正する。

(2) 請求の範囲第13頁第1項の「加熱溶解させた製膜原液」を「加熱溶解させた170℃以上の製膜原液」に補正し、第3項の「三次元的に連続しつつ」を「三次元的に網目状に連続しつつ」に補正し、同項の「熱誘起相分離法」を「170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法」に補正する。

6. 添付書類

- (1) 明細書第2頁および第3頁
- (2) 請求の範囲第13頁

[0006] しかしながら、この方法では球状結晶の発生を抑制し、網目構造を形成するためにあえて低温で溶融・混練りしているため、溶融粘度が高くなり、押し出し機によっては粘度を下げるためにポリマー濃度を下げる必要が生じたり、多孔質膜構造の形態が溶融温度に対し敏感に影響されるため、温度管理精度が高度に要求される。

[0007] 一方、P V D Fのような疎水性ポリマーは、親水性が低いため、これを分離膜として用いた場合、原水中に含まれる微細な粒子、タンパク質などの固形物質が膜面に付着しやすく、かつ付着した汚れが取れにくいという問題があった。このためP V D F多孔質膜を親水化する方法も提案されており、P V D F多孔質膜を溶剤で湿潤化した後、ポリビニルピロリドンと重合開始剤とを含む溶液に接触させて加熱し、ポリビニルピロリドンを架橋させる方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかし、このような親水性物質の架橋や重合を伴う方法では、工程が複雑化し、コスト的に不利となるなどの問題もある。

特許文献1：特開平11-319522号公報

特許文献2：特開平11-302438号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明の目的は、冷却前の温度制御を厳密に行わなくても、十分な機械的強度や透過性能が得られる微細構造を有し、しかも親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる製造方法、並びにその方法で得られる多孔質膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成すべく、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔質膜の親水化処理と微細構造の制御について鋭意研究したところ、熱誘起相分離法で製膜する際の製膜原液に有機化クレイを分散させることで、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] 即ち、本発明の多孔質膜の製造方法は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた170℃以上の製膜原液を、冷却により相分離させてポリフ

ッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリ

デン系樹脂 100 重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ 1 ～ 25 重量部が分散していることを特徴とする。

[0011] 熱誘起相分離法における多孔質膜の構造の制御は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の場合、不定形な樹脂相が網目状に繋がった構造にするためには、WO 99 / 47593 号公報に記載のように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の熔融温度を厳密にコントロールする必要がある。通常この温度は完全均一熔融温度より少し低いところに設定され、冷却に伴う結晶成長過程において、結晶が必要以上に粗大化しないように、特定の範囲の低い温度で熔融することで樹脂相が三次元に繋がった微細構造が形成される現象が起きていると考えられる。本発明では、溶解した製膜原液中に均一に有機化クレイを分散させることで、任意な熔融温度からの冷却により、不定形な樹脂相が三次元的に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造の形成が可能となった。この微細構造によると、連続する空隙と連続する樹脂相によって、十分な機械的強度や透過性能が得られ、しかも親水性化合物で有機化された有機化クレイを用いることで、親水性が改善されたポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得ることができる。

[0012] 前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。この温度範囲であると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が均一相として溶解し易く、樹脂相又は樹脂濃厚相が多孔質膜の微細構造の制御に影響を与えにくくなり、有機化クレイによる微細構造の制御をより高精度に行うことができるようになる。

[0013] 一方、本発明の多孔質膜は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂 100 重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ 1 ～ 25 重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が、170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法によって、形成されていることを特徴とする。

[0014] ポリフッ化ビニリデン系樹脂に有機化クレイをナノ分散させるべく、湿式製膜法（非溶媒誘起相分離法）で多孔質膜を製膜すると、球形に近い空隙が三次元的に連続するスポンジ構造、又は指状のマクロボイドを有するフィンガーボイド構

造などの微細構造が形成され、さらに膜表面付近と膜内部とで孔径が著しく異なったりする。このた

請求の範囲

〔1〕(補正後) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を貧溶媒に加熱溶解させた170℃以上の製膜原液を、冷却により相分離させてポリフッ化ビニリデン系樹脂の多孔質膜を得る多孔質膜の製造方法において、

前記製膜原液には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、親水性化合物で有機化された有機化クレイ1～25重量部が分散していることを特徴とする多孔質膜の製造方法。

〔2〕前記製膜原液の冷却前の温度が、170℃以上でポリフッ化ビニリデン系樹脂の熱分解温度未満である請求項1記載の多孔質膜の製造方法。

〔3〕(補正後) ポリフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して親水性化合物で有機化された有機化クレイ1～25重量部が分散してなる多孔質膜であって、不定形な樹脂相が三次元的に網目状に連続しつつその間に不定形な空隙を有する微細構造が、170℃以上の製膜原液を冷却により相分離させる熱誘起相分離法によって、形成されている多孔質膜。

〔4〕前記有機化クレイが無機層状珪酸塩をアルキレンオキシド化合物で有機化したものである請求項3に記載の多孔質膜。